

**Procedure for producing latex for use in pressure sensitive label and floor covering adhesives by emulsion polymerization using mixed system of hydrosoluble and liposoluble initiators**

**Patent Assignee:** ATOFINA

**Inventors:** BETREMIEUX I; LOYEN K; MEESCHAERT N; NOGUES P; SCHNEIDER M

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 200148026	A1	20010705	WO 2000FR3587	A	20001219	200163	B
AU 200126866	A	20010709	AU 200126866	A	20001219	200164	
EP 1263796	A1	20021211	EP 2000990061	A	20001219	200301	
			WO 2000FR3587	A	20001219		

**Priority Applications (Number Kind Date):** FR 9916520 A ( 19991227)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 200148026	A1	F	21	C08F-002/16	
Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW					
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW					
AU 200126866	A			C08F-002/16	Based on patent WO 200148026
EP 1263796	A1	F		C08F-002/16	Based on patent WO 200148026
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR					

#### Abstract:

WO 200148026 A1

**NOVELTY** A procedure for producing a latex by emulsion polymerization at 30-90degreesC of at least one ethylenically unsaturated monomer in the presence of at least one surfactant and a seed of polymer particles of 200-450nm diameter which forms 5-25 wt.% of the monomer plus seed, initiated by a mixed hydrosoluble/liposoluble system.

**DETAILED DESCRIPTION** An INDEPENDENT CLAIM is included for a latex constituted from a 55 wt.% dispersion of polymer particles of which A 5-30 wt.% have average diameter 100-250nm, B 70-95 wt.% have average diameter above 500nm, C 0-5 wt.% have average diameter 250-500nm and D 0-5 wt.% have an average diameter below 100nm. The diameter ratio A/B is 3-10 and preferably greater than 4. Preferably A represents 1-25 wt.% and B 75-90 wt.% of the particles

**USE** The latex is used in adhesive applications such as pressure sensitive adhesives for labels or

2

floor covering adhesives (claimed)

**ADVANTAGE** The use of the mixed initiator system makes control of the growth of populations of different size particles easier. It is possible to solubilize the liposoluble initiator in one of the populations and thereby favor it and to preferentially grow large particles. No co-solvents or inhibitors are required.

pp; 21 DwgNo 0/0

**Technology Focus:**

**TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Surfactant:** The surfactant is either anionic such as alkylaryl sulfate ethers or alkylsulfate ethers or non-ionic such as ethoxylated alkylphenols or ethoxylated fatty acids.

**Preferred Initiator System:** The hydrosoluble and liposoluble components of the system are present in the molar ratio 0.01:1 to 1:0.01. The hydrosoluble component is potassium, sodium or ammonium sulfate or hydrosoluble azo derivatives such as 4,4'-azobis-4-cyanovaleric acid or 2,2'-azobis-2-aminopropane hydrochloride. The liposoluble component is a water insoluble peroxide or hydroperoxide, a peroxyester, peroxydicarbonate, or a liposoluble azo derivative such as azobisisobutyronitrile, azobisisobutyrodimethyl ester or azobisisobutyrodiethyl ester.

**Preferred Procedures:** The seed which is preferably essentially (meth)acrylic polymers is introduced either before the start of polymerization or after the start and before the 80% conversion point. It may be in the form of a latex or a redispersible powder and may be prepared in situ by emulsion polymerization.

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.  
Dialog® File Number 351 Accession Number 14080885



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 juillet 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/48026 A1** ✓

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08F 2/16.  
4/00, 291/00, 265/04, C09J 151/00

Vertueux, F-27300 Bernay (FR). SCHNEIDER, Martine  
[FR/FR]; 6, rue Massena, F-69006 Lyon (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03587

(74) Mandataire: SARRAF, Tarek: Atofina, Dépt. Propriété  
Industrielle, Cours Michelet - la Défense 10, F-92091 Paris  
la Défense Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international:  
19 décembre 2000 (19.12.2000)

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(30) Données relatives à la priorité:  
99/16520 27 décembre 1999 (27.12.1999) FR

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ATO-  
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): BETREM-  
IEUX, Isabelle [FR/FR]; 14, Côte d'Harcourt, F-27170  
Beaumontel (FR). LOYEN, Karine [FR/FR]; 155, rue  
Félix Faure, F-76620 Le Havre (FR). MEESCHAERT,  
Nathalie [FR/FR]; 2, Vallée de la Forge, Résidence des  
Combattants d'Afrique du Sud, F-27470 Serquigny (FR).  
NOGUES, Pierre [FR/FR]; Le Bourg Saint-Aubin Le

(54) Title: LATEX WITH HIGH NON-VOLATILE MATTER CONTENT, LOW VISCOSITY AND HAVING A BIMODAL DIS-  
TRIBUTION

(54) Titre: LATEX AYANT UN HAUT EXTRAIT SEC, UNE FAIBLE VISCOSITÉ ET PRÉSENTANT UNE DISTRIBUTION  
BIMODALE

(57) Abstract: The invention concerns a latex consisting of polymers dispersed in a bimodal distribution, having a non-volatile matter content at 55 % and low viscosity. Said latex is obtained by emulsion polymerisation of at least a monomer in the presence of a seed of polymer-based particles with a diameter ranging between 200 and 450 nm. The invention also concerns the use of said latex in various applications such as pressure sensitive adhesives, floor bonding adhesives, tile bonding adhesives, additives for mortar, sealants, sealing joints.

(57) Abrégé: L'invention décrit un latex constitué de polymères dispersés sous la forme d'une distribution bimodale, ayant un extrait sec supérieur à 55 % et une faible viscosité. Le latex de l'invention est obtenu par la polymérisation en émulsion d'au moins un monomère en présence d'une semence à base de particules de polymères de diamètre compris entre 200 et 450 nm. L'invention décrit aussi l'utilisation d'un tel latex dans diverses applications telles que les adhésifs sensibles à la pression, les adhésifs pour colle sol, les adhésifs pour colles carrelage, les adjuvants pour mortier, les mastics, les joints d'étanchéité.

WO 01/48026 A1

## LATEX AYANT UN HAUT EXTRAIT SEC, UNE FAIBLE VISCOSITE ET PRESENTANT UNE DISTRIBUTION BIMODALE

L'invention se rapporte au domaine des latex à haut extrait sec et à faible viscosité et en particulier aux latex contenant des particules de polymères dispersés selon une répartition granulométrique bimodale. Elle concerne aussi un procédé de synthèse de tels latex ainsi que leurs applications.

Selon l'invention par latex à haut extrait sec on entend les dispersions aqueuses de particules de polymères contenant au moins 55% en poids desdites particules.

La synthèse de latex à haut extrait-sec, pose bien souvent des problèmes de viscosité. En effet, à ces extrait-secs, la viscosité atteint des valeurs très élevées ce qui pose des problèmes d'agitation pendant le procédé de synthèse et également des problèmes d'applications.

Pour obtenir à la fois de hauts extrait-secs et de faibles viscosités, il est bien connu que la granulométrie des latex doit respecter certaines règles (voir à ce sujet en particulier Woods, M.E., Krieger, I. M., J. Colloid Interface Sci., 34, 91 (1970), Johnson, P. H., Kesley, R. H., Rubber World, 138, 877 (1958), England, D., Kay, M., J. Colloid and Interface Sci., 34, 249, (1970)), telles que :

- A extrait-sec identique un latex de grosse taille de particules est plus fluide qu'un latex de faible taille de particules
- Un latex composé d'un mélange de deux populations de particules est plus fluide qu'un latex composé d'une seule population de particules à condition que les petites particules ne représentent pas plus de 30 à 20% de la fraction volumique des particules et que le rapport de taille entre les grosses particules et les petites particules soit suffisamment élevé.
- Un latex composé de deux populations de particules est plus visqueux qu'un latex composé de trois population, à condition que les critères de concentration et de différences de tailles décrits précédemment soient respectés.

En résumé, préparer un latex ayant à la fois un haut extrait sec et une faible viscosité reste un problème délicat. Cependant des nombreux documents ont tenté de le résoudre. Ainsi, EP 568834A1, EP814103A2,

EP818471A1 et WO9816560 décrivent l'utilisation de dispersions semences de granulométrie différentes qui sont introduites au départ ou pendant la synthèse, ces semences grossissent lors de la coulée de monomères et d'amorceurs hydrosolubles, ce qui permet d'obtenir des granulométries finales 5 qui conduisent à un bon compromis extrait-sec/viscosité.

Dans la demande EP814096, des produits à extrait-sec élevé et faible viscosité sont obtenus grâce à un procédé en une seule étape moyennant l'utilisation d'un cosolvant miscible à l'eau introduit dans la pré émulsion de 10 monomères.

Dans la demande WO9807767, des produits à extrait-sec élevé et faible viscosité sont obtenus grâce à un procédé en une seule étape moyennant une quantité d'inhibiteur très faible par rapport au monomères (<50 ppm) et des débits d'introduction de la pré émulsion de monomères qui augmentent 15 progressivement dans le temps..

DE 19727060 décrit un procédé de production de dispersions aqueuses de polymères ayant une répartition granulométrique essentiellement monomodale et un diamètre supérieur à 400nm par la polymérisation en émulsion à l'aide de deux systèmes d'amorçage dont le premier est un système 20 redox, en présence de 0.01. à 2 % en poids du poids total semence et monomères, d'une semence de diamètre compris entre 10 et 100 nm.

Le problème principal que cherche à résoudre l'invention est l'obtention d'un latex à distribution bimodale adéquate par un procédé de polymérisation simple et facilement contrôlable.

En effet, la demanderesse a trouvé qu'un latex bipopulé peut présenter 25 un bon compromis extrait-sec / viscosité, s'il est composé d'une population de grosses particules dont la taille est supérieure à 500nm et d'une population de petites particules dont la taille est inférieure à 250nm. Le compromis extrait sec/ viscosité est encore meilleur si le rapport diamètre moyen grosses 30 particules/diamètre moyen petites particules est supérieur à 3, de préférence supérieur à 4

Or il est bien connu de l'homme du métier qu'il est difficile en polymérisation en émulsion d'obtenir des grosses tailles de particules (>450 nm) avec des temps de fabrication courts et surtout en présence de particules

de taille plus faible. La présente invention propose une solution à ce problème basée sur l'emploi de systèmes d'amorçage spécifiques combinant des amorceurs hydrosolubles et des amorceurs liposolubles.

La demanderesse a trouvé que les problèmes précédemment évoqués 5 peuvent être résolus par la polymérisation en émulsion en présence d'une semence ayant un diamètre moyen bien défini. La polymérisation étant amorcée par un mélange de deux systèmes d'amorçage l'un hydrosoluble et l'autre liposoluble.

10 L'avantage de cette invention par rapport à l'art antérieur utilisant des semences est que grâce à l'utilisation de systèmes d'amorçage mixte hydrosoluble/liposoluble, le grossissement de populations de taille différentes provenant de semences devient plus facile à contrôler. Pour cela, il suffit de solubiliser de l'amorceur liposoluble dans une des populations pour favoriser sa 15 croissance au détriment de celle des autres. Ceci est particulièrement avantageux, puisque dans le cas d'un mélange de petites et de grosses particules, avec un amorçage hydrosoluble, classique en polymérisation en émulsion, il est difficile de faire croître des grosses particules. En effet, dans ce cas, la plupart des monomères sont consommés par les petites particules parce 20 qu'elles ont une surface de capture plus importante. Ce phénomène est d'autant plus gênant que pour obtenir une viscosité très faible à un extrait-sec élevé, il est nécessaire (voir précédemment) d'obtenir une concentration volumique en grosses particules, supérieure à 75% et mieux supérieure à 80%.

De plus la solution proposée par la demanderesse ne nécessite pas 25 l'emploi de cosolvant générateur de produits volatils lors de l'utilisation du latex et qu'elle ne nécessite pas non plus la présence d'inhibiteur dans les monomères, ce qui la rend bien plus intéressante d'un point de vue sécurité sur une installation industrielle.

Un des objets de l'invention est un latex constitué d'une dispersion 30 aqueuse contenant au moins 55% en poids de particules de polymères réparties de la manière suivante :

- A - de 5 à 25 % en poids ont un diamètre moyen compris entre 150 et 250 nm,
- B - de 75 à 95 % en poids ont un diamètre moyen supérieur à 500 nm
- C - de 0 à 5% en poids ont un diamètre moyen compris entre 250 et 500nm

D - de 0 à 5 % en poids ont un diamètre moyen inférieur à 150nm.

Le rapport diamètre moyen des particules A (dA) / diamètre moyen des particules B (dB) est compris entre 3 et 10 et de préférence supérieur à 4

Selon une forme préférentielle le latex de l'invention renferme de 10 à 5 15% en poids de particules (A) et de 75 à 90 % de particules (B).

En réduisant au minimum la quantité des particules A, C et D le latex de l'invention devient un latex essentiellement monomodale ayant un diamètre moyen supérieur à 500nm.

Un autre des objets de l'invention est un procédé d'obtention de latex 10 tel que celui décrit précédemment basé sur la croissance contrôlée d'une ou d'un mélange de populations de particules, obtenus soit par l'introduction de semences soit par renucléations successives au cours d'une même séquence de fabrication. La rénucléation permet, à différents stades de la polymérisation, de fabriquer des particules de polymères à faible taille.

15 Les populations de particules sont donc obtenues soit par ajout de semence de tailles différentes au début et/ou pendant le procédé de polymérisation en dispersion aqueuse soit par nucléation micellaire ou coagulative, provoquée à différents moments du procédé de synthèse, en fonction des quantités et de la nature des tensio-actifs introduits mais 20 également de la nature des monomères comme il est connu par l'homme de l'art.

La polymérisation étant assurée par un système mixte d'amorçeurs hydrosoluble / liposoluble.

Selon une forme le procédé de l'invention est réalisé par la 25 polymérisation d'au moins un monomère éthyleniquement insaturé en présence de 5 à 25 % en poids par rapport au poids total des polymères d'une semence constitué de particules de polymères de diamètre moyen compris entre 200 et 450 nm.

La semence pouvant être introduite en début de polymérisation ou au 30 cours de la polymérisation mais avant d'atteindre la polymérisation de 80% des monomères à polymériser.

La semence pouvant être introduite soit sous la forme d'un latex, soit sous la forme d'une poudre redispersible ou bien préparée in situ par la polymérisation en émulsion.

Les systèmes d'amorçages mixtes choisis permettent ensuite de faire croître les particules pour obtenir la granulométrie finale du latex qui conduira aux propriétés rhéologiques et applicatives souhaitées.

Les systèmes d'amorçages mixtes sont constitués d'un ou de plusieurs 5 systèmes d'amorceurs hydrosolubles et d'un ou plusieurs amorceurs liposolubles qui peuvent être introduits de façon simultanée au cours du procédé de synthèse ou selon des séquences bien définies.

Les amorceurs hydrosolubles sont les amorceurs couramment utilisés en polymérisation en émulsion, parmi lesquels, on peut citer de façon non 10 exhaustive :

Les persulfates de sodium, potassium et ammonium

Les dérivés azoïques hydrosolubles tels que l'acide 4,4'-Azobis-4-cyanovalérique ou le dihydrochlorure 2,2'-Azobis-2amidinopropane par exemple.

15 Les systèmes mettant en jeu un réducteur, un oxydant et parfois même un activateur. Les oxydants sont le plus souvent des hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, le ter-butyl hydroperoxyde, le ter-amyl hydroperoxyde, l'hydroperoxyde de cumyle, le sel de sodium du mélange de m- et p- diisopropyl benzène dihydroperoxyd. Les réducteurs les plus couramment employés sont 20 le formaldéhyde sulfoxylate de sodium, le métabisulfite de sodium, l'acide ascorbique. Les activateurs sont le plus souvent des sels métalliques tels que le sulfate de fer ,le sulfate de cuivre ou l'acétate de cobalt.

25 Les amorceurs liposolubles sont choisis en fonction de leur solubilité dans le mélange de monomères à polymériser et du polymère correspondant. Il s'agit de peroxydes, d'hydroperoxydes insolubles dans l'eau, de peroxyesters, de peroxydicarbonates ou encore de dérivés azoïques liposolubles tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobiisobutyrodiméthyl ester ou l'azobiisobutyrodiéthyl ester. Ces derniers seront d'ailleurs préférentiellement utilisés quand il s'agira de polymériser un mélange de monomères qui contient une forte proportion de 30 dérivés acryliques ou méthacryliques en raison de leur grande solubilité dans ces mélanges de monomères et de leur polymère. Parmi les amorceurs azoïques l'azobisisobutyrodiéthyl ester est souvent choisi en raison de son état liquide à température ambiante qui facilite sa manipulation.

Dans le cas des amorceurs liposolubles présentant des températures de décomposition élevées, il peut également être nécessaire d'utiliser des réducteurs tels que décrits dans le cadre des amorceurs hydrosolubles pour activer la réaction de polymérisation. Un composé métallique peut 5 avantageusement augmenter les vitesses d'amorçage.

Les autres éléments importants de la formulation sont comme pour toute polymérisation en dispersion aqueuse les tensio-actifs et les monomères.

En ce qui concerne les tensio-actifs, leur nature et leur taux sont à optimiser en fonction de la granulométrie souhaitée et également de la nature 10 des monomères à polymériser. En général, on préfère utiliser un mélange de tensio-actifs anionique et non ionique. Les anioniques sont choisis, par exemple, parmi les éthers d'alkylaryle sulfate, les éthers d'alkyle sulfates. Les non ioniques sont choisis parmi les alkyls phénol éthoxylés ou les alcools gras éthoxylés.

15 Le taux de tensio-actif utilisé dépend du procédé. En effet, d'une façon générale s'il s'agit de faire grossir des particules déjà présentes, il est plus avantageux d'utiliser principalement un tensio-actif non-ionique. En revanche, s'il s'agit de nucléer une population de particules, il est intéressant d'utiliser du tensio-actif anionique.

20 Le principe de cette invention est général, cependant la semence de grosses particules ou les grosses particules générées *in situ* sont composées majoritairement de monomères acrylique ou méthacryliques en raison de la bonne solubilité de la plupart des amorceurs liposolubles dans ces monomères et leurs polymères. Pour l'étape ultérieure de croissance des particules et de 25 renucléation d'une ou plusieurs populations de particules plus petites, les monomères utilisés ne sont pas forcément les mêmes que ceux qui sont utilisés pendant la préparation de la semence et peuvent être aussi bien la famille des acryliques et méthacryliques que des monomères vinyliques comme par exemple le chlorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, l'acétate de vinyle ou 30 des monomères styréniques.

En ce qui concerne le procédé de polymérisation, que ce soit en présence de semence ou non, les monomères sont introduits dans le réacteur en continu avec une vitesse d'addition proche de leur vitesse de consommation.

Le procédé préféré consiste à préparer une semence de grosses particules majoritairement acrylique *in situ* ou *ex situ*, à la faire gonfler par un mélange de monomères et d'amorceur liposoluble, de continuer la croissance de ces grosses particules en ajoutant en continu une pré émulsion de monomères et un ou plusieurs amorceurs hydro et liposoluble, de créer une ou plusieurs population de petites particules par renucléation en présence de tensio-actif ou par injection d'une deuxième semence de petite taille.

On a vu précédemment que le choix des amorceurs est un élément clef de l'invention, le moment et la façon dont ils sont introduits constituent des paramètres tout aussi importants.

En effet, on choisira d'introduire l'amorceur liposoluble en batch ou en coulée aux moments du procédé où l'on souhaite faire croître les grosses particules sans renucléer de petites particules. En revanche l'amorceur hydrosoluble pourra être introduit de préférence quand on souhaite renucléer des petites particules où faire croître ces dernières au détriment des plus grosses. On introduira l'amorceur hydrosoluble et l'amorceur liposoluble en parallèle quand il s'agit de faire croître un mélange de grosses et de petites particules à des vitesses équivalentes.

L'amorceur liposoluble peut être introduit de plusieurs façons ; la façon préférée consiste à le solubiliser dans la semence de grosses particules, cependant il est également possible de l'introduire en continu dans le procédé en le dissolvant dans la pré émulsion de monomères ou sous forme d'émulsion ou dispersion stabilisée par un mélange de tensio-actifs et/ou de colloïdes protecteurs comme décrit dans les brevets FR 7412907, EP 010986, FR 7607124.

L'amorceur hydrosoluble est introduit sous forme de solution aqueuse en batch ou en coulée comme il est connu par l'homme du métier.

Les températures de polymérisation sont comprises entre 30 et 90°C, en fonction du système d'amorçage choisi.

Une étape d'élimination des monomères résiduels peut-être effectuée en fin de coulée des monomères soit par un palier de température soit par l'introduction d'amorceurs de polymérisation.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

**Exemples :**

Les tailles de particules sont mesurées par chromatographie liquide capillaire séparative à l'aide de l'appareil CHDF 2000, fourni par Matec Applied Science.

5 La viscosité est mesurée au Brookfield selon la norme ISO 2555

*Exemple 1 : Synthèse de la dispersion semence*

Dans un réacteur en verre double enveloppe muni d'une agitation mécanique de type ancre, sont introduits 1358.4 g d'eau, 10.0 g d'une solution aqueuse à 30 % de sulfate de nonyl phénol éthoxylé à 32 OE, 10.0 g d'une solution aqueuse à 65% de nonyl phénol éthoxylé à 30 OE et 41.5 g d'acétate de sodium trihydraté. Le contenu est porté à 80°C sous agitation. 327.3 g de la préémulsion de monomères et 7.6 g de la solution de persulfate de sodium sont ajoutés en batch à cette température. 10 minutes plus tard le reste de la pré émulsion est introduit en continu dans un temps de 5 h à 80°C, alors que le reste de la solution de persulfate de sodium est introduit séparément en 5h30.

**Pré émulsion de monomères :**

Eau	2567.6 g
Sulfate de nonylphénol éthoxylé à 30% dans l'eau	376.7 g
Nonyl phénol éthoxylé à 65% dans l'eau	145.7 g
20 Méthacrylate de méthyle	800.0 g
Acrylate de 2-éthyle hexyle	8100.0 g
Acétate de vinyle	800.0 g
Acide acrylique	300.0 g

25 **Solution de persulfate de sodium :**

Eau	272.0 g
Persulfate de sodium	35.0 g

La semence résultante de cet exemple à un extrait-sec de 65.6 % et une taille de particules de 410 nm.

*Exemple 2 : Synthèse de latex bipopulé en présence d'un amorçage mixte : persulfate/DEAB*

Le DEAB est l'azobisisobutyrodiéthyl ester

Dans un réacteur en verre double enveloppe muni d'une agitation mécanique de type ancre, sont introduits 207.4 g d'eau, 376.0 g de la semence synthétisée dans l'exemple I-1 et 30.0 g d'une solution de monomères et d'amorceur liposoluble. Le contenu est porté à 80°C sous agitation. La totalité  
5 de la pré émulsion de monomères est introduite en continu dans un temps de 4 h à 80°C, alors que le reste de la solution de persulfate de sodium est introduit en 4h30.

2h30 après le début de la coulée de la pré émulsion de monomères 51.9 g d'une solution de tensio-actif sont ajoutés en batch dans le réacteur

10 Solution de monomères et d'amorceur liposoluble :

Méthacrylate de méthyle	2.2 g
Acétate de vinyle	2.2 g
Acrylate de 2-éthyl hexyle	22.4 g
Acide acrylique	0.8 g
15 DEAB	2.4 g

Pré émulsion de monomères :

Eau	168.3 g
Sulfate de nonylphénol éthoxylé à 30% dans l'eau	23.4 g
Nonyl phénol éthoxylé à 65% dans l'eau	14.0 g
20 Méthacrylate de méthyle	74.6 g
Acétate de vinyle	74.6 g
Acrylate de 2-éthyl hexyle	755.2 g
Acide acrylique	28.0 g
DEAB	2.4 g

25 Solution de persulfate de sodium :

Eau	36.0 g
Persulfate de sodium	4.0 g

Solution de tensio-actif :

Eau	23.5 g
30 Sulfate de nonylphénol éthoxylé à 30% dans l'eau	25.0 g
Nonyl phénol éthoxylé à 65% dans l'eau	3.4 g
Le latex issu de cet exemple à un extrait-sec de 67.0% et une viscosité	
Brookfield de 250 mPa.s.	

*Exemple 3 : Synthèse de latex bipopulé comparatif en présence d'un amorçage simple : persulfate de sodium*

Dans un réacteur en verre double enveloppe muni d'une agitation mécanique de type ancre, sont introduits 207.4 g d'eau, 376.0 g de la semence synthétisée dans l'exemple 1 , 1.20 g de persulfate de sodium et 27.6 g d'une solution de monomères. Le contenu est porté à 80°C sous agitation. La totalité de la pré émulsion de monomères est introduite en continu dans un temps de 4 h à 80°C, alors que le reste de la solution de persulfate de sodium est introduit en 4h30.

10 2h30 après le début de la coulée de la pré émulsion de monomères 51.9 g d'une solution de tensio-actif sont ajoutés en batch dans le réacteur

Solution de monomères et d'amorceur liposoluble :

Méthacrylate de méthyle	2.2 g
Acétate de vinyle	2.2 g
15 Acrylate de 2-éthyl hexyle	22.4 g
Acide acrylique	0.8 g

Pré émulsion de monomères :

Eau	168.3 g
Sulfate de nonylphénol éthoxylé à 30% dans l'eau	23.4 g
20 Nonyl phénol éthoxylé à 65% dans l'eau	14.0 g
Méthacrylate de méthyle	74.6 g
Acétate de vinyle	74.6 g
Acrylate de 2-éthyl hexyle	28.0 g
DEAB	2.4 g

25 Solution de persulfate de sodium :

Eau	40.5 g
Persulfate de sodium	4.4 g

Solution de tensio-actif :

Eau	23.5 g
30 Sulfate de nonylphénol éthoxylé à 30% dans l'eau	25.0 g
Nonyl phénol éthoxylé à 65% dans l'eau	3.4 g

Le latex issu de cet exemple à un extrait-sec de 66.3% et une viscosité Brookfield de 2200 mPa.s.

Analyse granulométrique

Reference	Taille (nm)	Répartition en poids (%)
	Petites particules / Grosses particules	Petites particules / Grosses particules
Exemple 2	124/596	22/78
Exemple 3	154/632	40/60

REVENDICATIONS

1. latex constitué d'une dispersion aqueuse contenant au moins 55% en  
5 poids de particules de polymères réparties de la manière suivante :

A - de 5 à 30 % en poids ont un diamètre moyen (dA) compris entre 100 et 250 nm,

B - de 70 à 95 % en poids ont un diamètre moyen (dB) supérieur à 500 nm

10 C - de 0 à 5% en poids ont un diamètre moyen compris entre 250 et 500nm

D - de 0 à 5 % en poids ont un diamètre moyen inférieur à 100nm,  
dA/dB étant compris entre 3 et 10 et de préférence supérieur à 4.

15 2. latex selon la revendication 1 caractérisé en ce que A représente de 10 à 25 % et que B représente de 75 à 90 % en poids des particules.

20 3. Procédé de préparation de latex par la polymérisation en émulsion à une température comprise entre 30 et 90 °c d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé, en présence d'au moins un tensio actif, d'une semence de particules de polymères de diamètre compris entre 200 et 450 nm représentant de 5 à 25 % en poids du poids total monomère et semence, la polymérisation étant amorcée par un système mixte hydrosoluble/liposoluble.

25 4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la semence est introduite avant le début de la polymérisation.

30 5. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la semence est introduite après le début de la polymérisation et avant d'atteindre 80% de conversion des monomères à polymériser.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5 caractérisé en ce que la semence est introduite sous la forme d'un latex.

7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5 caractérisé en ce que la semence est introduite sous la forme d'une poudre redispersible.

8. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la semence  
5 est préparée in situ par polymérisation en émulsion.

9. procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8 caractérisé en ce que la semence est constituée essentiellement de polymères (méth)acryliques.

10

10. procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 9 caractérisé en ce que le tensio actif est choisi parmi

15

- les tensio-actifs anionique tels les éthers d'alkylaryle sulfate, les éthers d'alkyle sulfates
- les tensio-actifs non ioniques tels que les alkyls phénol éthoxylés ou les alcools gras éthoxylés

20

11. procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 10 caractérisé en ce que le système mixte est constitué d'un rapport molaire entre l'amorceur hydrosoluble et l'amorceur liposoluble compris entre 0.01/1 et 1/0.01.

25

12. procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11 caractérisé en ce que l'amorceur hydrosoluble est choisi parmi

Les persulfates de sodium, potassium et ammonium

Les dérivés azoïques hydrosolubles tels que l'acide 4,4'-Azobis-4-cyanovalérique ou le dihydrochlorure 2,2'-Azobis-2amidinopropane par exemple.

30

Les systèmes mettant en jeu un réducteur, un oxydant et parfois même un activateur. Les oxydants sont le plus souvent des hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, le ter-butyl hydroperoxyde, le ter-amyl hydroperoxyde, l'hydroperoxyde de cumyle, le sel de sodium du mélange de m- et p- diisopropyl benzène dihydroperoxyde. Les réducteurs les plus couramment employés sont le formaldéhyde sulfoxylate de sodium, le métabisulfite de sodium, l'acide

ascorbique. Les activateurs sont le plus souvent des sels métalliques tels que le sulfate de fer ,le sulfate de cuivre ou l'acétate de cobalt.

13. procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 12  
5 caractérisé en ce que l'amorceur liposoluble est choisi parmi les peroxydes, et hydroperoxydes insolubles dans l'eau, de peroxyesters, de peroxydicarbonates ou encore de dérivés azoïques liposolubles tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobiisobutyrodiméthyl ester ou l'azobiisobutyrodiéthyl ester.

10 14. Utilisation des latex susceptibles d'être obtenus suivant le procédé desrevendications 3 à 13 dans les applications adhésives telles que les adhésifs sensibles à la pression utilisés pour encoller les étiquettes ou les adhésifs pour revêtement de sol.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
 PCT/FR 00/03587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C08F2/16	C08F4/00	C08F291/00	C08F265/04	C09J151/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 456 726 A (SIOL WERNER ET AL) 26 June 1984 (1984-06-26) column 3, line 64 -column 4, line 14 ---	1,2
X	US 4 395 500 A (LOEHR GERNOT ET AL) 26 July 1983 (1983-07-26) claim 1 ---	1,2
X	GB 1 419 145 A (MONSANTO CO) 24 December 1975 (1975-12-24) page 4, line 9-18 ---	1,2
X	EP 0 953 604 A (TECHNO POLYMER CO LTD) 3 November 1999 (1999-11-03) page 3, line 47-58 page 4, line 7-12 ---	1,2 -/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

3 April 2001

12/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03587

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 055 387 A (MONSANTO CO) 4 March 1981 (1981-03-04) claim 1 -----	3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/FR 00/03587

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4456726	A 26-06-1984	DE 3147008 A DE 3278265 D EP 0081083 A ES 516381 D ES 8501417 A JP 58093703 A		01-06-1983 28-04-1988 15-06-1983 01-12-1984 16-02-1985 03-06-1983
US 4395500	A 26-07-1983	DE 3036969 A AR 227685 A AU 7579781 A BR 8106268 A DK 433581 A EP 0049819 A ES 505768 D ES 8205829 A FI 813020 A JP 57087430 A NO 813315 A PT 73745 A,B ZA 8106747 A		13-05-1982 30-11-1982 08-04-1982 15-06-1982 02-04-1982 21-04-1982 16-08-1982 01-11-1982 02-04-1982 31-05-1982 02-04-1982 01-10-1981 27-10-1982
GB 1419145	A 24-12-1975	AR 196256 A AU 5623173 A BE 800175 A CA 1011486 A DE 2327429 A ES 415190 A FR 2186481 A JP 1046056 C JP 49042786 A JP 55035044 B US 4035564 A		10-12-1973 05-12-1974 29-11-1973 31-05-1977 13-12-1973 16-02-1976 11-01-1974 28-05-1981 22-04-1974 11-09-1980 12-07-1977
EP 0953604	A 03-11-1999	JP 11310694 A JP 11349800 A		09-11-1999 21-12-1999
GB 2055387	A 04-03-1981	AU 531136 B AU 6012380 A BE 884177 A CA 1135439 A JP 56011918 A JP 60044326 B MX 6837 E		11-08-1983 15-01-1981 05-01-1981 09-11-1982 05-02-1981 03-10-1985 15-08-1986

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

	Demande internationale No PCT/FR 00/03587
--	--

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>		CIB 7 C08F2/16 C08F4/00	C08F291/00 C08F265/04 C09J151/00
---	--	-------------------------	----------------------------------

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 456 726 A (SIOL WERNER ET AL) 26 juin 1984 (1984-06-26) colonne 3, ligne 64 -colonne 4, ligne 14 ---	1,2
X	US 4 395 500 A (LOEHR GERNOT ET AL) 26 juillet 1983 (1983-07-26) revendication 1 ---	1,2
X	GB 1 419 145 A (MONSANTO CO) 24 décembre 1975 (1975-12-24) page 4, ligne 9-18 ---	1,2
X	EP 0 953 604 A (TECHNO POLYMER CO LTD) 3 novembre 1999 (1999-11-03) page 3, ligne 47-58 page 4, ligne 7-12 ---	1,2
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 avril 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meulemans, R

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Dema. internationale No

PCT/FR 00/03587

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 055 387 A (MONSANTO CO) 4 mars 1981 (1981-03-04) revendication 1 -----	3

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 00/03587

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4456726 A	26-06-1984	DE 3147008 A DE 3278265 D EP 0081083 A ES 516381 D ES 8501417 A JP 58093703 A	01-06-1983 28-04-1988 15-06-1983 01-12-1984 16-02-1985 03-06-1983
US 4395500 A	26-07-1983	DE 3036969 A AR 227685 A AU 7579781 A BR 8106268 A DK 433581 A EP 0049819 A ES 505768 D ES 8205829 A FI 813020 A JP 57087430 A NO 813315 A PT 73745 A,B ZA 8106747 A	13-05-1982 30-11-1982 08-04-1982 15-06-1982 02-04-1982 21-04-1982 16-08-1982 01-11-1982 02-04-1982 31-05-1982 02-04-1982 01-10-1981 27-10-1982
GB 1419145 A	24-12-1975	AR 196256 A AU 5623173 A BE 800175 A CA 1011486 A DE 2327429 A ES 415190 A FR 2186481 A JP 1046056 C JP 49042786 A JP 55035044 B US 4035564 A	10-12-1973 05-12-1974 29-11-1973 31-05-1977 13-12-1973 16-02-1976 11-01-1974 28-05-1981 22-04-1974 11-09-1980 12-07-1977
EP 0953604 A	03-11-1999	JP 11310694 A JP 11349800 A	09-11-1999 21-12-1999
GB 2055387 A	04-03-1981	AU 531136 B AU 6012380 A BE 884177 A CA 1135439 A JP 56011918 A JP 60044326 B MX 6837 E	11-08-1983 15-01-1981 05-01-1981 09-11-1982 05-02-1981 03-10-1985 15-08-1986

